

**Luminescent screen.**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) EP0155047  
 Veröffentlichungsdatum : 1985-09-18  
 Erfinder : POPMA THEO JOHAN AUGUST  
 Anmelder : PHILIPS NV (NL)  
 Veröffentlichungsnummer : JP60206889  
 Aktenzeichen:  
 (EPIDOS-INPADOC-normiert) EP19850200291 19850228  
 Prioritätsaktenzeichen:  
 (EPIDOS-INPADOC-normiert) NL19840000660 19840301  
 Klassifikationssymbol (IPC) : C09K11/78; C09K11/74; C09K11/67; C09K11/64  
 Klassifikationssymbol (EC) : C09K11/30D; C09K11/36D; C09K11/44J; C09K11/46D  
 Korrespondierende Patentschriften NL8400660  
 Cited patent(s): DE739390

**Bibliographische Daten**

A luminescent screen provided with a luminescent oxynitride according to the formula  $\text{Si}_6\text{-xAl}_x\text{O}_x\text{N}_{8\text{-x}}\text{A}_y$ , in which A represents at least one activator from the group Cu, Ag, Zr, Mn, In, Bi and the lanthanides. Up to 75 mol.% of the Al can be replaced by B and/or Ga, whereas y

Daten aus der esp@cenet Datenbank -- I2

**Beschreibung**

Luminescent screen.

The invention relates to a luminescent screen provided with a luminescent nitride.

In the extensive literature with regard to luminescent materials, in which a large number of materials are described, a luminescent nitride is found only incidentally. German Patent Specification 739,390 describes a manganese-activated aluminium nitride (AlN). In Izv. Akad.

Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1981 17(8), 1421-5 magnesium silicon nitrides ( $\text{MgSiN}_2$ ) activated by lanthanides are described. Practical applications of such a luminescent nitride, for example in the luminescent screen of a discharge lamp or of a cathode-ray tube, substantially do not occur.

The invention has for its object to provide luminescent screens provided with novel luminescent materials having a very stable crystal lattice and provided with suitable activator elements.

For this purpose, a luminescent screen according to the invention is provided with a luminescent nitride and is characterized in that the nitride is an oxynitride corresponding to the formula  $\text{Si}_6\text{-xAl}_x\text{O}_x\text{N}_{8\text{-x}}\text{A}_y$ , in which A represents at least one activator element replacing Al and chosen from the group comprising Cu, Ag, Zr, Mn, In, Bi and the lanthanides, in which up to 75 mol.% of the Al can be replaced by B and/or Ga and in which y is 4.5 and 0.016 ≤ y ≤ 1.5.

It has been found that the oxynitrides of Si and Al form excellent host lattices for the aforementioned activator elements. These oxynitride lattices are known per se; cf. J. Mater. Sci., 11 (1976), 1135-58. A material in the Si-Al-O-N system is known under the designation sialon. The sialons are temperature-resistant ceramic materials. They are derived from silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) by replacing simultaneously Si by Al and N by O. Similarly to the structure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (occurring in an  $\alpha$  phase and a  $\beta$  phase), the sialons occur in an  $\alpha$  and as crystal structure.

They are designated as t sialon and p sialon, respectively.

As appears from the above formula, at most 75 mol.% of the Si can be replaced by Al (xL 4.5). With higher Al contents, the sialon crystal structure is in fact no longer obtained.

Furthermore, experiments have shown that in the sialons the Al can be replaced by B and/or Ga up to at most 75 mol.%.

Higher B and/or Ga contents are not used because then the sialon structure is lost and/or too low luminescence efficiencies are obtained. The activator content y in the luminescent oxynitrides is chosen between the aforementioned limits. At values of y smaller than 0.01 the absorption of the excitation energy is in fact too small, whereas at values of y larger than 1.5 the luminescence efficiency generally becomes too low due to concentration quenching.

The luminescent oxynitrides in a luminescent screen according to the invention can be satisfactorily excited, as has been found, both by ultraviolet radiation and by electrons and also by X-ray radiation. The radiation then emitted is characteristic of the element used as an activator. Such a screen consisting, for example, of a carrier to which the luminescent oxynitride is applied can therefore be used advantageously in discharge lamps, cathode ray tubes and X-ray screens.

A great advantage of a luminescent screen according to the invention is that the oxynitride used is very stable.

In practical applications, it can therefore be subjected to high temperatures and high excitation energy densities.

This is naturally of importance, for example, in heavily loaded discharge lamps and heavily loaded cathode-ray tubes. A further advantage of the luminescent oxynitrides is that by means of the O : N ratio the absorption edge of the host lattice and also the absorption band of the activator centre can be adjusted within certain limits.

Thus, it is possible to obtain a certain adaptation to the excitation used in a given application.

If the activator element A is not trivalent, in the case of substitution of Al by A the charge is compensated for by a suitable adjustment of the O : N ratio.

Luminescent oxynitrides are Preferred, which contain biand/or trivalent activators. Therefore, a luminescent screen according to the invention is preferably characterized in that the oxynitride corresponds to the formula

$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{p-qAp}_{2+\text{Aq}}\text{O}_{3+\text{pN}}\text{N}_{8-x-\text{p}}$ , in which  $\text{A}^{2+}$  represents at least one activator element from the group comprising

Mn, Zr and the bivalent lanthanides and  $\text{A}^{3+}$  represents at least one activator element from the group comprising

In, Bi and the trivalent lanthanides and in which  $0.01 \leq x \leq 4.5$ ,  $0.01 \leq \text{p} + \text{q} \leq 1.5$ ,  $0 \leq \text{p} \leq 1.5$  and  $0 \leq \text{q} \leq 1.5$ .

The highest efficiencies are generally obtained with luminescent screens provided with an oxynitride having the sialon crystal structure. Such screens are therefore preferred.

The optimum results are obtained if the luminescent screen contains an oxynitride in which  $1 \leq x \leq 4$  and the activator content is not lower than 0.05 and not higher than 0.50, i.e.  $0.05 \leq \text{p} + \text{q} \leq 0.50$  or  $0.05 \leq \text{p} + \text{q} \leq 0.50$ .

Embodiments of luminescent screens according to the invention are preferred, in which the activator element is one or more of the trivalent lanthanides. With these activators, the emissions most suitable for practical use are in fact obtained.

The luminescent oxynitrides can generally be obtained by a solid state reaction at a high temperature.

Very pure starting materials (for example  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{AlN}$ ) are then used. The reaction takes place, for example, for a few hours at a temperature in the range of 1300 - 1600°C in a neutral or weakly reducing atmosphere.

The invention will now be described more fully with reference to a number of examples of luminescent oxynitrides suitable for a luminescent screen according to the invention.

## Example 1.

A mixture was made of:

0.7014 g of Si N  
0.4333 g of Awl 203  
0.2050 g of AlN  
0.0561 g of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>  
0.2065 g of CeO<sub>2</sub>.

This mixture was pressed by hand to two pills.

The latter were heated in an Awl 0 crucible in a furnace 23 for 3 hours at a temperature of 1550 C. During heating, a neutral atmosphere was maintained in the furnace by passing a flow (100 cc/min) of pure nitrogen (oxygen concentration smaller than 1 ppm) through the furnace.

After cooling, the product was pulverized. The powder obtained was an oxynitride activated by cerium and terbium corresponding to the formula Si<sub>3</sub>Al<sub>2.7</sub>Ce<sub>0.24</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, which upon excitation by, for example, ultraviolet radiation exhibited the characteristic Tb emission. An X-ray diffraction analysis showed that the powder had the R sialon structure and that only traces of other phases were present.

## Example 2.

There was proceeded in quite the same manner as indicated in Example 1. In this case, however, during heating also a quantity of graphite powder was placed in the furnace. As a result, a weakly reducing atmosphere was obtained. The product obtained had the same formula as the product of Example 1 and substantially the same luminescent properties. It was found to have also the sialon structure.

## Examples 3 to 27:

In the same manner as described in Example 1 and Example 2, respectively, a large number of luminescent oxynitrides with different activator elements were manufactured. These activators were added in the desired quantity to the starting mixture as oxides or as compounds forming these oxides upon an increase in temperature. The now following Table 1 states for each of the Examples 1 to 27 the formula of the luminescent oxynitride obtained and indicates how the material is prepared. In the column nPreparation!, 1 indicates the method according to the above example 1 (neutral atmosphere) and 2 indicates the method according to Example 2 (weakly reducing atmosphere).

Furthermore, Table 1 indicates results of measurements on the luminescent oxynitrides. In the column "#max emission" the location in the spectrum (nm) of the maximum of the emission band is indicated. The column "exc" indicates the wavelength (nm) of the exciting ultraviolet radiation.

The column "#rel" indicates the relative efficiency of the luminescence upon excitation with the wavelength2 exc in arbitrary units. #rel. of Example 1 is then assumed to be 100. Of four examples (1, 5, 24 and 26), an absolute quantum efficiency (in %) upon excitation by 254 nm radiation is further given. These measurements are stated in column "#254".

Table 1: exam- formula pre #max #exc #rel #254 ple para emis- (nm) (with) (%)  
tion

sion #exc  
(nm)

|    |   |   |     |     |     |    |   |   |     |     |     |    |    |
|----|---|---|-----|-----|-----|----|---|---|-----|-----|-----|----|----|
| 1  | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.7</sub> Ce <sub>0.24</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> | 1 | 545 | 310 | 100 | 31 | 2 | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.7</sub> Ce <sub>0.24</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> | 2   | 545 | 310 | 96 | 3  |
|    | Si <sub>2</sub> Al <sub>3.7</sub> Ce <sub>0.24</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> | 2 | 545 | 310 | 71  | 4  |   | Si <sub>4</sub> Al <sub>1.7</sub> Ce <sub>0.24</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>2</sub> N <sub>6</sub> | 2   | 545 | 310 | 62 | 5  |
|    | Si <sub>5</sub> Al <sub>0.7</sub> C <sub>30.24</sub> Tb <sub>0.06</sub> O <sub>7</sub> N <sub>7</sub> | 1 | 545 | 310 | 102 | 24 |   |   |     |     |     |    |    |
| 6  | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.7</sub> Gd <sub>0.06</sub> Tb <sub>0.24</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> | 1 | 545 | 230 | 220 | 7  |   | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.7</sub> Dy <sub>0.06</sub> Tb <sub>0.24</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> | 545 | 230 | 37  |    |    |
| 8  | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Cu <sub>0.06</sub> O <sub>3.12</sub> N <sub>4.88</sub>             | 1 | 355 | 300 | 6   | 9  |   | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Yb <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                   | 1   | 525 | 270 | 20 | 10 |
|    | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Yb <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                   | 2 | 530 | 270 | 18  |    |   |   |     |     |     |    |    |
| 11 | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Zr <sub>0.06</sub> O <sub>3.06</sub> N <sub>4.94</sub>             | 1 | 355 | 315 | 5   | 12 |   | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Mn <sub>0.06</sub> O <sub>3.06</sub> N <sub>4.94</sub>             | 2   | 415 | 300 | 5  | 13 |
|    | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> In <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                   | 1 | 355 | 300 | 4   | 14 |   | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Ag <sub>0.06</sub> O <sub>3.12</sub> N <sub>4.88</sub>             | 1   | 545 | 230 | 5  | 15 |
|    | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Bi <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                   | 1 | 355 | 300 | 6   | 16 |   | Si <sub>3</sub> Al <sub>1.8</sub> Bi <sub>1.2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                     | 1   | 415 | 270 | 19 | 17 |
|    | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.97</sub> Sm <sub>0.03</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                   | 2 | 685 | 300 | 13  | 18 |   | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Sm <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                   | 1   | 740 | 300 | 43 | 19 |
|    | Si <sub>3</sub> Al <sub>2.94</sub> Sm <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>                   | 2 | 740 | 300 | 17  | 20 |   |   |     |     |     |    |    |

Si<sub>3</sub>Al<sub>2.97</sub>Ce<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 1 450 315 30 21 Si<sub>3</sub>Al<sub>2.94</sub>Ce<sub>0.06</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 1 440 300 57 22  
 Si<sub>3</sub>Al<sub>2.88</sub>Ce<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 1 460 315 35  
 23 Si<sub>3</sub>Al<sub>2.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4.97</sub> 1 410 270 54 24 Si<sub>3</sub>Al<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4.94</sub> 1 440 260 47 36 25  
 Si<sub>3</sub>Al<sub>2.88</sub>Eu<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4.88</sub> 1 410 265 36 26 Si<sub>3</sub>Al<sub>2.94</sub>Tb<sub>0.06</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 1 543 245 10 22 27  
 Si<sub>3</sub>Al<sub>2.88</sub>Tb<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 2 543 245 21

Examples 28 to 31:

In quite the same manner as indicated in Example 1 (neutral heating atmosphere), luminescent oxynitrides were prepared, in which the aluminium was replaced in part by boron or gallium. Of four of these materials (Examples 28 to 31), the formula is given in Table 2. These four materials were activated by Tb and exhibited the characteristic Tb emission with  $\lambda_{\text{max}}$  at 543 nm. In the Table, the column " " indicates the wavelength of the exciting exc radiation used in the measurements, while the column indicates the quantum efficiency (in %) upon excitation by the wavelength  $\lambda_{\text{exc}}$ .

Table 2:

example formula  $\lambda_{\text{exc}}$  # (%)

(nm)

28 Si<sub>3</sub>AlTb<sub>0.5</sub>B<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 240 53  
 29 Si<sub>3</sub>Al<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> 233 27  
 30 Si<sub>4</sub>Al<sub>0.97</sub>Tb<sub>0.03</sub>B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> 230 29  
 31 Si<sub>4</sub>Al<sub>0.7</sub>Tb<sub>0.3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> 235 1 or

Daten aus der esp@cenet Datenbank -- I2

## Ansprüche

1. A luminescent screen provided with a luminescent nitride, characterized in that the nitride is an oxynitride corresponding to the formula  $\text{Si}_6\text{-xAl}_x\text{O}_x\text{N}_{8\text{-x}}\text{A}_y$ , in which A represents at least one activator element replacing Al and chosen from the group comprising Cu, Ag, Zr, Mn, In, Bi and the lanthanides, in which up to 75 mol.% of the Al can be replaced by B and/or Ga and in which  $y \leq 4.5$  and  $0.01 \leq y \leq 1.5$ .
2. A luminescent screen as claimed in Claim 1, characterized in that the oxynitride corresponds to the formula  $\text{Si}_6\text{-xAl}_x\text{-p-qA}_p\text{2+Aq 3+O}_x\text{+p N}_{8\text{-x-p}}$ , in which A<sub>2+</sub> represents at least one activator element from the group comprising Mn, Zr and the bivalent lanthanides and A<sub>3+</sub> represents at least one activator element from the group comprising In, Bi and the trivalent lanthanides and in which  $0.01 \leq x \leq 4.5$ ,  $0.01 \leq p+q \leq 1.5$ ,  $0 \leq p \leq 1.5$  and  $0 \leq q \leq 1.5$ .
3. A luminescent screen as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that the oxynitride has the sialon crystal structure.
4. A luminescent screen as claimed in Claim 1 or 3, characterized in that  $1 \leq x \leq 4$  and  $0.05 \leq y \leq 0.50$ .
5. A luminescent screen as claimed in Claim 2 or 3, characterized in that  $1 \leq x \leq 4$  and  $0.05 \leq p+q \leq 0.50$ .
6. A luminescent screen as claimed in Claim 2, 3 or 5, characterized in that  $p = 0$  and A<sub>3+</sub> represents at least one of the trivalent lanthanides.

Daten aus der esp@cenet Datenbank -- I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-206889

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月18日

C 09 K 11/64  
H 01 J 29/20  
61/44

7215-4H  
6680-5C  
6722-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 発光窒化物からなる発光スクリーン

⑯ 特 願 昭60-36681

⑰ 出 願 昭60(1985)2月27日

優先権主張 ⑱ 1984年3月1日 ⑲ オランダ(NL) ⑳ 8400660

㉑ 発 明 者 テオ・ヨハン・アウフ オランダ国7531 ハーカー エンスヘデ ヴアールウエル  
スト・ボブマ クホルスト25

㉒ 出 願 人 エヌ・ペー・フィリッ オランダ国5621 ベーアー アインドーフエン フルーネ  
ブス・フルーイランベ ヴアウツウエツハ1  
ンフアブリケン

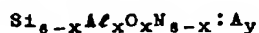
㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1 発明の名称 発光窒化物からなる発光スクリーン

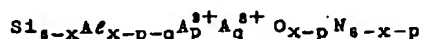
2 特許請求の範囲

1 窒化物として、式：



(式中、AはAlを置換するGa, Ag, Zr, Mn, In, Bi およびランタニドからなる群から選択した少なくとも1種の活性剤元素を示し、およびAlの75モル%までをBおよび/またはGaで置換できる)で表わされ、 $y \leq x \leq 4.5$  および  $0.01 \leq y \leq 1.5$  の要件を満たしたオキシ窒化物を用いたことを特徴とする発光窒化物からなる発光スクリーン。

2 オキシ窒化物を式：



(式中、 $\text{A}^{3+}$ はMn, Zr および二価のランタニドからなる群から選択した少なくとも1種

の活性剤元素を示し、および $\text{A}^{3+}$ はIn, Bi および三価のランタニドからなる群から選択した少なくとも1種の活性剤元素を示す)で表わされ、

$$0.01 \leq x \leq 4.5, \quad 0.01 \leq p+q \leq 1.5,$$

$0 \leq p \leq 1.5$  および  $0 \leq q \leq 1.5$  の要件を満たした窒化物とした特許請求の範囲第1項記載の発光スクリーン。

3 オキシ窒化物はβシロン結晶構造を有する特許請求の範囲第1または2項記載の発光スクリーン。

4 要件として  $1 \leq x \leq 4$  または  $0.05 \leq p+q \leq 0.50$  を満たした特許請求の範囲第1または2項記載の発光スクリーン。

5 要件として  $1 \leq x \leq 4$  および  $0.05 \leq p+q \leq 0.50$  を満たした特許請求の範囲第3または4項記載の発光スクリーン。

6  $p=0$  および $\text{A}^{3+}$ は三価のランタニドの少なくとも1種の元素を示す特許請求の範囲第

3, 3 または 5 項記載の発光スクリーン。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は発光窒化物を有する発光スクリーンに関する。

発光材料に関する広範囲にわたる文献には、多数の材料が記載されており、発光窒化物は付随的に見出されている。ドイツ特許第 789,890 号明細書にはマンガン・活性窒化アルミニウム (AlN) が記載されている。文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.」17(8), 1431~5 (1981) にはランタニドで活性化した窒化シリコン マグネシウム ( $MgSiN_2$ ) が記載されている。この発光窒化物は、例えば放電灯または陰極線管の発光スクリーンに、実際に利用されていない。

本発明の目的は極めて安定な結晶格子を有する新規な発光材料および適当な活性剤元素からなる発光スクリーンを提供することである。

本発明の発光窒化物からなる発光スクリーンは、窒化物として式  $Si_{1-x}Al_xO_xN_{8-x}:Ay$  (式中、A は Al を置換する Cu, Ag, Zr, Mn, In, Bi および

ることができる ( $x \leq 6.5$ )。これより高い Al 含有量では、もはやシアロン結晶構造が得られない。更に、シアロンにおいて、Al を B および Ga で大体 75 モル % まで置換することができる。これ以上の B および Ga 含有量は、シアロン構造を失い、かつ発光効率を著しく低下するために用いることができない。発光オキシ窒化物における活性剤含有量 y は上述する規定の範囲で選択する。y の数値が 0.01 以下では、励起エネルギーの吸収があまり小さくなり、これに対して y の数値が 1.5 以上では発光効率が集中急冷 (concentration quenching) により低下する。

本発明の発光スクリーンにおける発光オキシ窒化物は紫外線により、電子によりまたは X-線により十分に励起することができる。放射する輻射線は活性剤として用いる元素で特徴づけられる。それ故、例えば発光オキシ窒化物を用いるキャリヤーからなるスクリーンは放電灯、陰極線管および X-線スクリーンに有利に用いることができる。

本発明の発光スクリーンの大きい利点は使用す

ランタニドからなる群から選択した少なくとも 1 種の活性剤元素を示し、および Al の 75 モル % までを B および / または Ga で置換できる) で表わされ、 $y \leq x \leq 6.5$  および  $0.01 \leq y \leq 1.5$  の要件を満たしたオキシ窒化物 (oxynitride) を用いたことを特徴とする。

Si および Al のオキシ窒化物は上述する活性剤元素に対して優れたホスト格子 (host lattices) を形成することは知られている。これらのオキシ窒化物格子はそれ自体知られている («sol.» 11, 1185~58 (1976))。Si-Al-O-N 系の材料はシアロン (sialon) と命名されている。このシアロンは耐熱セラミック材料である。また、このシアロンは Si を Al に、および N を O に同時に置換することにより窒化珪素 ( $Si_3N_4$ ) から形成される。 $Si_3N_4$  の構造と同様に ( $\alpha$  相および  $\beta$  相において生ずる)、シアロンは  $\alpha$  および  $\beta$  構造の状態で生ずる。このために、 $\alpha$  シアロンおよび  $\beta$  シアロンとして示されている。上記式から明らかのように、Si の大体 75 モル % を Al で置換す

るオキシ窒化物が極めて安定であることである。このために、實際上、高温および高励起エネルギー密度を受けることができる。勿論、この事は、例えば重負荷放電灯および重負荷陰極線管において重要である。また、発光オキシ窒化物は O : N 比によりホスト格子の吸収端および活性剤中心の吸収バンドをある制限内に調節できる利点を有する。それ故、与えられた用途において使用する励起に対してある適用を得ることができる。

活性剤元素 A が三価でない場合、Al を A で置換する場合には、その割合を O : N 比を適当に調節することによつて補償する。二価および <sup>または</sup>三価の活性剤を含有する発光オキシ窒化物が好ましい。このために、本発明の発光スクリーンは、

式  $Si_{1-x}Al_xO_xN_{8-x-p-q}A_p^{2+}A_q^{3+}$  (式中、

$A^{2+}$  は Mn, Zr および二価ランタニドからなる群から選択する少なくとも 1 種の活性剤元素を示し、および  $A^{3+}$  は In, Bi および三価ランタニドからなる群から選択する少なくとも 1 種の活性剤元素

を示す)で表わされ、かつ  $0.01 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq p+q \leq 1.5$ ,  $0 \leq p \leq 1.5$  および  $0 \leq q \leq 1.5$  の要件を満たすオキシ窒化物を用いるのが好ましい。

一般に、最大効率 $\beta$ シアロン結晶構造を有するオキシ窒化物からなる発光スクリーンによつて得ることができる。このために、このスクリーンが好ましい。

発光スクリーンが、 $1 \leq x \leq 4$  を満たし、かつ活性剤含有量を 0.05 以上とし、しかも 0.50 以下とする、すなわち  $0.05 \leq y \leq 0.50$  または  $0.05 \leq p+q \leq 0.50$  を満たすオキシ窒化物を含有する場合に、最適な結果を得ることができる。

本発明の発光スクリーンの好適な例では、活性剤元素を 1 種または 3 種以上の三価のランタニドにする。これらの活性剤によつて、実際使用にもつとも適当な放射を得ることができる。

一般に、発光オキシ窒化物は高温で固相反応により得ることができる。それ故、極めて純粋な出発材料(例えば  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{AlN}$ )を使

用する。反応は、例えば中性または弱還元雰囲気中  $1800 \sim 1850^\circ\text{C}$  の範囲の温度で数時間にわたつて行い。

次に本発明を本発明の発光スクリーンに適当な多数の発光オキシ窒化物についての例を挙げて説明する。

#### 実施例 1

混合物を次に示す成分から作つた：

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ | 0.7014 g |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.4888 g |
| $\text{AlN}$            | 0.3050 g |
| $\text{Tb}_4\text{O}_7$ | 0.0561 g |
| $\text{GeO}_2$          | 0.2065 g |

上記混合物を手で圧縮して小球体にした。この小球体を炉内の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層で  $1850^\circ\text{C}$  の温度で 8 時間にわたり加熱した。加熱中、炉内に純粋窒素 (1 ppm 以下の酸素濃度) の流れ (100 cc/分) を通して、炉内を中性雰囲気中に維持した。冷却後、生成物を粉砕した。得られた粉末は式  $\text{Si}_3\text{Al}_{2.7}$

$\text{Ge}_{0.24}\text{Tb}_{0.08}\text{O}_8\text{N}_5$  に相当するセリウムおよびナリウムで活性したオキシ窒化物であつた。この粉末は、例えば紫外線で励起して特有の Tb 放射を示した。更に、この得られたオキシ窒化物粉末を X-線回折分析したところ、この粉末は  $\beta$ シアロン構造を有し、他の相の存在は痕跡にすぎないことを確めた。

#### 実施例 2

本例を実施例 1 に記載すると全く同様に行つた。しかし、この場合、加熱中に黒鉛粉末を炉に入れた。この結果、炉内を弱還元雰囲気にした。得られた生成物は実施例 1 で得た生成物と同じ式を有し、殆んど同様の発光特性を有していた。また、生成物は  $\beta$ シアロン構造を有していることを確めた。

#### 実施例 3 ~ 37

実施例 1 および 2 のそれぞれに記載されていると同様に反応を行つて、異なる活性剤元素を有する多数の発光オキシ窒化物を得た。得られた発光オキシ窒化物を表 1 に示す。表 1 には得られた各

窒化物の分子式を示している。また、表 1 の「調製」の項目の欄の 1 は上記実施例 1 (中性雰囲気) による方法を示し、また 2 は実施例 2 (弱還元雰囲気) による方法を示している。更に、表 1 には得られた各発光オキシ窒化物の測定結果を示している。「 $\lambda_{\text{max}}$ 放射」の欄は放射バンドの最大スペクトル (nm) の位置を示しており、「 $\lambda_{\text{exc}}$ 」の欄は励起紫外線の波長 (nm) を示し、また「 $\eta_{\text{rel}}$ 」の欄は波長  $\lambda_{\text{exc}}$  で励起した際に生ずる発光の相対効率を示している (任意単位)。その故、実施例 1 の「 $\eta_{\text{rel}}$ 」を 100 になるようにした。4 つの実施例 (1, 5, 24 および 36) において 354 nm で励起した際の絶対量子効率 (%) を測定し、これらの測定値を「 $\eta_{354}$ 」の欄に示す。

表 1

| 実施例 | 分 子 式  | 調製<br>段階 | $\lambda_{\text{max}}$<br>放射<br>(nm) | $\lambda_{\text{exc}}$<br>(nm) | $\eta_{\text{ref}}$ | $\eta_{254}$<br>(%) |
|-----|--|----------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 545                                  | 310                            | 100                 | 81                  |
| 2   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 2        | 545                                  | 310                            | 96                  |                     |
| 3   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 3        | 545                                  | 310                            | 71                  |                     |
| 4   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 3        | 545                                  | 310                            | 62                  |                     |
| 5   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 545                                  | 310                            | 102                 | 24                  |
| 6   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 545                                  | 330                            | 220                 |                     |
| 7   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 545                                  | 330                            | 37                  |                     |
| 8   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 545                                  | 300                            | 6                   |                     |
| 9   | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 525                                  | 270                            | 20                  |                     |
| 10  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 2        | 680                                  | 270                            | 18                  |                     |
| 11  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 855                                  | 315                            | 5                   |                     |
| 12  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 2        | 415                                  | 800                            | 5                   |                     |
| 13  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 855                                  | 800                            | 4                   |                     |
| 14  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 545                                  | 280                            | 5                   |                     |
| 15  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 855                                  | 800                            | 6                   |                     |
| 16  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 415                                  | 270                            | 10                  |                     |
| 17  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 2        | 685                                  | 800                            | 18                  |                     |
| 18  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 740                                  | 800                            | 48                  |                     |
| 19  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 2        | 740                                  | 300                            | 17                  |                     |
| 20  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 450                                  | 815                            | 80                  |                     |
| 21  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 440                                  | 800                            | 57                  |                     |
| 22  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 400                                  | 315                            | 35                  |                     |
| 23  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 410                                  | 270                            | 54                  |                     |
| 24  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 440                                  | 280                            | 47                  | 80                  |
| 25  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 410                                  | 265                            | 86                  |                     |
| 26  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 1        | 548                                  | 245                            | 10                  | 28                  |
| 27  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_3\text{N}_5$ | 2        | 548                                  | 245                            | 21                  |                     |

## 実施例 28 ~ 31

実施例 1 (中性加熱雰囲気) に記載していると  
同様にして発光オキシ窒化物を作った。ただし、  
この場合、アルミニウムを銅またはガリウムで  
1 部分置換した。かようにして得た 4 種の材料の  
分子式を表 2 に示す。これらの 4 種の材料は Tb  
で活性化し、548 nm で  $\lambda_{\text{max}}$  を有する特有の Tb  
放射を示した。表中、「 $\lambda_{\text{exc}}$ 」の欄は測定に  
かいて使用した励起放射線の波長を示しており、ま  
た「 $\eta$ 」は波長「 $\lambda_{\text{exc}}$ 」で励起した際の量子効率  
(%) を示している。

表 2

| 実施例 | 分 子 式  | $\lambda_{\text{exc}}$<br>(nm) | $\eta$<br>(%) |
|-----|--|--------------------------------|---------------|
| 28  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{B}_{1.5}\text{O}_3\text{N}_5$ | 540                            | 58            |
| 29  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{B}_2\text{O}_3\text{N}_5$     | 548                            | 27            |
| 30  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{BO}_3\text{N}_5$              | 580                            | 20            |
| 31  | $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ce}_{0.94}\text{Tb}_{0.06}\text{GaO}_3\text{N}_5$             | 585                            | 10            |